

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335385

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 F 17/00

C 0 7 F 17/00

B 0 1 J 31/22

B 0 1 J 31/22

Z

C 0 7 B 53/00

C 0 7 B 53/00

B

C 0 7 C 29/143

C 0 7 C 29/143

33/22

33/22

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-153689

(22) 出願日

平成10年(1998) 5月20日

(71) 出願人 000169466

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(72) 発明者 真島 和志

大阪府池田市満寿美町7-4-A

(72) 発明者 谷 一英

兵庫県神戸市兵庫区石井町5丁目4番2号

(72) 発明者 佐用 昇

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高

砂香料工業株式会社総合研究所内

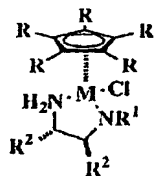
(74) 代理人 弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 遷移金属錯体および該錯体を用いた光学活性アルコールの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光学活性ジアミンとペンタメチルシクロペンタジエニル基又はインデニル基が配位した新規な光学活性遷移金属錯体、およびこれを利用する高選択性の光学活性アルコールの製造方法の提供。

【解決手段】 一般式1



(1)

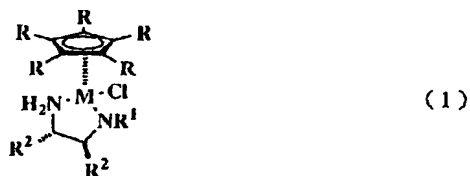
ロバノール中で処理した遷移金属錯体、並びにこれら遷移金属錯体を水素移動型還元触媒とする光学活性アルコール製造方法。

(R は水素、メチル基又は隣接した2つのR が結合して6員複素環を形成してもよい。Mは Rh, Ir, Co、R<sup>1</sup> はメタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、p-トルエンスルホニル、ナフタレンスルホニル、カンファースルホニル基、R<sup>2</sup> はシクロヘキシル、フェニル、置換基を有してもよいフェニル、ナフチル基又は R<sup>2</sup> 同士でシクロヘキサン環を形成してもよい。) の遷移金属錯体、この錯体を塩基で又はイソプ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)、

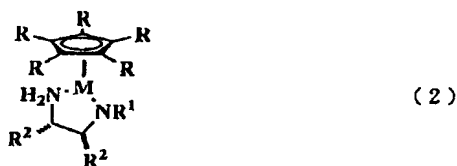
【化1】



(式中、R は水素、メチル基または隣接した2つのR が共に結合して6員複素環を形成してもよい。Mは Rh, Ir, Co を示し、R<sup>1</sup> はメタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、カンファースルホニル基をそれぞれ示し、R<sup>2</sup> はシクロヘキシル基、フェニル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基をそれぞれ示すか、R<sup>2</sup> 同士でシクロヘキサン環を形成してもよい。)で表される遷移金属錯体。

【請求項2】 一般式(1)を塩基で処理することにより生成する下記一般式(2)、

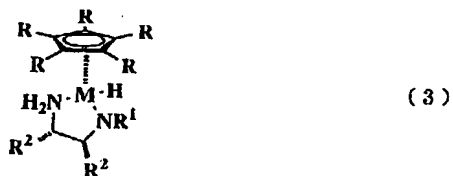
【化2】



(式中、R、M、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記した意味を有する。)で表される遷移金属錯体。

【請求項3】 一般式(2)をイソプロパノール中で処理することにより生成する下記一般式(3)、

【化3】



(式中、R、M、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記した意味を有する。)で表される遷移金属錯体。

【請求項4】 次の一般式(4)、

【化4】



(式中、R<sup>3</sup>は水素原子、低級アルキル基を示し、R<sup>4</sup>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基を示し、R<sup>4</sup> がオルト位にあるときR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とで5、6、7員環のシクロ

環を形成してもよい。)で表される芳香族ケトン類を、請求項1～請求項3記載の式(1)、式(2)あるいは式(3)で表される遷移金属錯体の存在下、水素移動型還元反応により不斉水素化反応に付すことを特徴とする式(5)、

【化5】



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は前記した意味を有する。)で表される光学活性アルコールの製造方法。

【請求項5】 水素移動型還元反応の水素供給化合物として、ギ酸、ギ酸塩もしくはギ酸エステルまたはアルコール化合物を用いることを特徴とする請求項第4項記載の光学活性アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学活性ジアミンと、ペンタメチルシクロペンタジエニル基またはインデニル基が配位した新規な光学活性遷移金属錯体およびこれを利用する光学活性アルコールの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、多くの遷移金属錯体が有機合成反応の触媒として使用されており、特に、貴金属錯体は安定で取り扱いが容易であるため、高価であるにもかかわらず、広く利用されている。これら貴金属錯体触媒等の遷移金属錯体を触媒として使用する多くの合成研究がなされ、これまでの手段では不可能とされていた有機合成反応を可能にした数多くの報告がなされている。

【0003】それらのなかで、カルボニル基を還元して光学活性なアルコールを得る不斉水素化反応はめざましい進歩がある(R. Noyori, "Asymmetric Catalysis In Organic Synthesis", 56-82頁, 1994年, John Wiley & Sons, Inc.).

【0004】しかしながら、遷移金属の錯体触媒による不斉水素化の方法では、高い選択性で光学活性アルコールは製造できるものの、水素ガスを水素源とするために耐圧反応装置が必要であり、反応操作や安全性の面で問題がある。このため、従来より、水素ガスを使用することなく、一般性が高く、しかも高活性でかつ選択的な触媒を用いての新しい光学活性アルコールの合成方法の実現が望まれていた。

【0005】最近、光学活性なジアミン化合物を配位したルテニウム錯体を用い、イソプロピルアルコールを水素源とする水素移動型還元反応により、芳香族ケトンから光学活性アルコール化合物を得るという報告がされている(S. Hahiguchiら, J. Am. Chem. Soc., 1995年, 117巻, 7562頁)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、水素移動型還元反応の触媒として、工業的に利用可能な錯体の供給が望まれており、本発明はこれらの要望を満足せしめることを課題とするものである。

【0007】

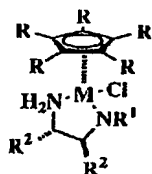
【課題を解決するための手段】本発明者らは、水素移動型還元反応における触媒能を有する錯体に関し、鋭意研究を行った結果、光学活性ジアミンがロジウム、イリジウム、コバルト金属に配位した錯体が水素移動型還元反応において優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、次の(I)～(III)に示す、水素移動型還元反応における触媒能を有する新規な遷移金属錯体を提供するものである。

(I) 一般式(1)

【0009】

【化6】



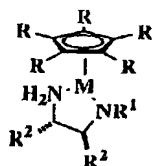
(1)

【0010】(式中、Rは水素、メチル基または隣接した2つのRが共に結合して6員複素環を形成してもよい。MはRh、Ir、Coを示し、R<sup>1</sup>はメタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、カンファースルホニル基をそれぞれ示し、R<sup>2</sup>はシクロヘキシル基、フェニル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基をそれぞれ示すか、R<sup>2</sup>同士でシクロヘキサン環を形成してもよい。)で表される遷移金属錯体。

【0011】(II) 一般式(1)を塩基で処理することにより生成する下記一般式(2)

【0012】

【化7】



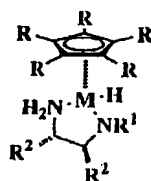
(2)

【0013】(式中、R、M、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記した意味を有する。)で表される遷移金属錯体。

【0014】(III) 一般式(2)をイソプロパノール中で処理することにより生成する下記一般式(3)

【0015】

【化8】



(3)

【0016】(式中、R、M、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記した意味を有する。)で表される遷移金属錯体を提供するものである。

【0017】またさらに、本発明は、当該遷移金属錯体の存在下、水素移動型還元反応により置換基を有してもよい芳香族ケトン類を不斉水素化反応に付す光学活性アルコールの製造方法を提供するものである。

【0018】以下に、本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の遷移金属錯体(1)、(2)、(3)において、Rの具体例としては、Rは水素、メチル基、またはインデニル基のように隣接した2つのRが共に結合して6員複素環を形成してもよい。R<sup>1</sup>の具体例としては、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、カンファースルホニル基、等が挙げられ、R<sup>2</sup>はシクロヘキシル基、フェニル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基、またはR<sup>2</sup>同士が脂環式環を形成してもよい。

【0019】本発明の遷移金属錯体は、ジアミン化合物と、ロジウム、イリジウム、コバルト錯体とをトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等の三級アミン存在下に反応させることにより合成できる。

【0020】具体的なロジウム、イリジウム、コバルト錯体の例としては、[RhCl<sub>2</sub>{C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>(以下、[RhCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub>と記す)、[RhCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>(以下、[RhCl<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>と記す)、[RhCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>、[IrCl<sub>2</sub>{C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>(以下、[IrCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub>と記す)、[IrCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>(以下、[IrCl<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>と記す)、[IrCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>、[CoCl<sub>2</sub>{C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>}]<sub>2</sub>(以下、[CoCl<sub>2</sub>Cp\*]<sub>2</sub>と記す)、[CoCl<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub>(以下、[CoCl<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>と記す)、[CoCl<sub>2</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub>、等が挙げられる。

【0021】また、具体的なジアミン化合物の例としては、1-メタンスルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-p-トルエンスルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-トリフルオロメタンスルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-カンファースルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-ナフタレンスルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン、1-メタンスルホニル-1,2-シクロヘキサンジアミン、1-p-トルエンスルホニル-1,2-シクロヘキサンジアミン、1-トリフルオロメタンスルホニル-1,2-シクロヘキサンジアミン、1-カンファースルホニル-1,2-シクロヘキサンジアミン、1-ナフタレンスルホニル-1,2-シクロヘキサンジアミン、1-メタンスルホニル-1,2-ジシクロヘキシルエチ

レンジアミン、1-*p*-トルエンスルホニル-1,2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、1-トリフルオロメタンスルホニル-1,2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、1-カンファースルホニル-1,2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、1-ナフタレンスルホニル-1,2-ジシクロヘキシルエチレンジアミン、等が挙げられる。

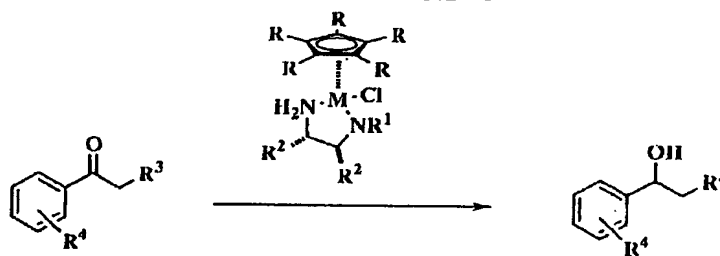
【0022】本発明の前記一般式(2)に示す遷移金属錯体は、好ましくは、一般式(1)に示す遷移金属錯体を、水酸化カリウム等の塩基で処理することにより生成することができる。また、前記一般式(3)に示す遷移

金属錯体は、好ましくは、一般式(2)に示す遷移金属錯体を、イソプロパノール中で処理することにより生成することができる。

【0023】本発明の前記一般式(1)～一般式(3)に示す遷移金属錯体は、水素移動型還元反応に有利に用いることができる。その一例として、下記式で表される芳香族ケトン類から光学活性アルコールを製造する反応について、以下に説明する。

【0024】

【化9】



【0025】(式中、R<sup>3</sup>は水素原子、低級アルキル基を示し、R<sup>4</sup>は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基、ニトロ基を示し、R<sup>4</sup>がオルト位にあるときR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とで5, 6, 7員環のシクロ環を形成してもよい。)

【0026】上記反応の芳香族ケトン類の具体例としては、アセトフェノン、プロピオフェノン、2'-メチルアセトフェノン、3'-メチルアセトフェノン、4'-メチルアセトフェノン、2'-メトキシアセトフェノン、3'-メトキシアセトフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、2'-クロロアセトフェノン、3'-クロロアセトフェノン、4'-クロロアセトフェノン、2'-アミノアセトフェノン、3'-アミノアセトフェノン、4'-アミノアセトフェノン、2'-ジメチルアミノアセトフェノン、3'-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-ジメチルアミノアセトフェノン、2-アセチル安息香酸、3-アセチル安息香酸、4-アセチル安息香酸、2-アセチル安息香酸メチル、3-アセチル安息香酸メチル、4-アセチル安息香酸メチル、2'-ニトロアセトフェノン、3'-ニトロアセトフェノン、4'-ニトロアセトフェノン、1-インダノン、1-テトラロン、1-ベンゾスベロン、等が挙げられる。

【0027】上記の水素移動型不斉還元による光学活性アルコール化合物を生成する反応は水素供与性化合物と塩基の存在下で実施される。還元のための水素源である水素供与性化合物は、熱的作用によって、あるいは触媒作用によって、水素を供給できる有機または無機化合物であり、このような性質を持つものであれば特にその種類に限定はない。好ましい水素供与性化合物の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール化合物、ギ酸、ギ酸塩、ギ酸エステル等のギ酸

類、テトラリン、デカリン等の部分的に飽和炭素結合を持つ不飽和炭化水素や、複素環化合物、ヒドロキノン、亜リン酸、等が挙げられる。これらの中でより好ましいものとしては、アルコール化合物、ギ酸およびそのアンモニウム塩が挙げられる。特にイソプロパノールおよびギ酸が好ましい。

【0028】また、塩基としては、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムイソプロポキシド、カリウムtert-ブトキシド、水酸化リチウム、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムtert-ブトキシド、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、等が例示される。

【0029】さらに上記本発明の方法では、必要に応じて溶媒が使用され、使用される溶媒の例としては、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、塩化メチレン等のハロゲン化合物、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等の有機化合物を用いることができる。しかし、例えば、ギ酸またはそのアンモニウム塩を水素供与性化合物として用いる場合には溶媒を使用する必要はない。

【0030】上記の発明において、触媒として使用する遷移金属錯体の量は、基質に対して0.01～10 mol%程度であり、好ましくは0.05～5 mol%程度である。また、水素供与性化合物の使用量は反応基質の溶解度や経済性等により変化するが、通常は基質に対して0.1～30重量%程度、好ましくは0.1～10重量%程度であり、さらに塩基の量は、基質に対して、20～0.1倍モル程度、好ましくは5～0.5倍モル程度である。

【0031】更にまた、上記反応は、通常0～100℃

程度の温度、好ましくは、10～50℃程度の温度で、10～100時間程度反応させることにより終了するが、これらの条件は使用される反応物質などの量により適宜変更しうる。

#### 【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら制約されるものではない。

【0033】なお、各実施例における物性の測定に用いた装置は次の通りである。

<sup>1</sup>H NMR : JEOL JNM-AL400 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz)

Varian MERCURY 300 <sup>1</sup>H NMR (300 MHz)

IR : JASCO FT/IR-230

UV : JASCO V-570

MS : JEOL JMX DX-303HF

融点測定 : Yanaco MP-52982

元素分析 : Perkin Elmer 2400

HPLC : HPLC Pump JASCO PU-980

UV/VIS Detector JASCO UV-970

#### 【0034】

【参考例1】ジ-μ-クロロジクロロビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニイリジウムの合成

塩化イリジウム五水和物(5.67g, 19mmol)とペンタメチルシクロペンタジエン(4.0g, 29mmol)の混合物をメタノール(120ml)中で19時間加熱、還流する。反応混合物を室温に冷却し、析出したレンガ色固体をろ取り、少量のエーテルで洗浄後、風乾すると[IrCl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]の粗生成物(4.1g)が得られる。ろ液を減圧乾固し、残渣をエーテルで洗浄すると、さらに1.72gの生成物が得られる。合計すると、表題化合物の収率は5.82g(収率76.9%)である。

#### 【0035】

【参考例2】ジ-μ-クロロジクロロビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニロジウムの合成

塩化ロジウム三水和物(5.0g, 19mmol)とペンタメチルシクロペンタジエン(4.0g, 29mmol)の混合物をメタノール(120ml)中で19時間加熱、還流する。反応混合物を室温に冷却し、析出したレンガ色固体をろ取り、少量のエーテルで洗浄後、風乾すると[RhCl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]の粗生成物(3.6g)が得られる。ろ液を減圧乾固し、残渣をエーテルで洗浄すると、さらに1.21gの生成物が得られる。合計すると、表題化合物の収率は5.17g(収率88.9%)である。

#### 【0036】

【実施例1】Cp\*Ir(TsDPEN)Clの合成

シュレンクに、[Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 163.5mg(0.205mmol)と(S,S)-1-p-トルエンスルホニル-1,2-ジフェニルエチレンジアミン((S,S)-TsDPEN) 150.8mg(0.411mmol)をとり、シュレンク内をアルゴン置換し、THF 9mlを加えて溶かした後、Et<sub>3</sub>Nを0.115ml(0.825mmol)加えると

懸濁した。2時間攪拌した後、塩を遠心分離し、溶液はシュレンクに移して、THFを減圧留去すると、赤橙色のパウダーが得られた。これを10mlのヘキサンで2回洗った後減圧乾燥させると、山吹色のパウダーが290.1mg(収率97%)得られた。THF 5mlに再び溶かし、ヘキサン30ml加えて再沈させると、黄色の結晶が261.0mg(収率87%)得られた。

#### 【0037】

Decomp : > 205℃

IR(KBr) : 3264, 3212, 3135(N-H), 3060, 3027(C-H arom), 2967, 2912(C-H aliph)cm<sup>-1</sup>

UV-vis(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>max</sub> = 315.0 (ε = 1.65 × 10<sup>3</sup>), 281.5 (ε = 6.83 × 10<sup>3</sup>) nm

Anal. Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>1</sub>Ir<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> : C, 51.12; H, 4.98; N, 3.85 %.

Found : C, 51.01; H, 5.06; N, 4.03 %.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 35℃) : δ 1.82 (s, 15H), 2.24 (s, 3H), 3.70 (m, 1H), 4.00 (br. d, 1H), 4.29 (d, <sup>3</sup>J(H,H)=10.7 Hz, 1H), 4.51 (br. t, 1H), 6.66-7.47 (14H)

FAB-MS : 728(M<sup>+</sup>), 693(M<sup>+</sup>-Cl)

#### 【0038】

【実施例2】Cp\*Ir(TsDPEN)の合成

シュレンクに、[Cp\*IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 54.4mg(0.068mmol)と(S,S)-TsDPEN 50.0mg(0.136mmol)をとり、シュレンク内をアルゴン置換し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.95mlを加えて溶かした。溶液はオレンジ色であった。この溶液に、1MのKOH水溶液を0.95ml(KOH 0.95mmol)加えると、二層に分離し、有機層は濃紫色に変化した。1時間攪拌した後、水層を抜き取り、有機層を3mlの水で洗浄、溶媒を減圧留去した。5mlのヘキサンを加えて攪拌し、上澄みを抜き取って、残った固体を乾燥させると濃紫色のパウダーが75.0mg(収率80%)得られた。

#### 【0039】

Decomp : > 82℃

IR(KBr) : 3331(N-H), 3060, 3023(C-H arom), 2967, 2911, 2865(C-H aliph)cm<sup>-1</sup>

UV-vis(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : λ<sub>max</sub> = 537.5 (ε = 3.67 × 10<sup>3</sup>), 428.5 (ε = 3.38 × 10<sup>3</sup>), 378.5 (ε = 2.89 × 10<sup>3</sup>) nm

FAB-MS : 693(MH<sup>+</sup>)

Anal. Calcd for C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>Ir<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> : C, 53.81; H, 5.10; N, 4.05 %.

Found : C, 54.45; H, 5.42; N, 3.58 %.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>8</sub>-toluene, 35℃) : δ 1.62 (s, 15H), 2.01 (s, 3H), 4.07 (s, 1H), 4.53 (s, 1H), 4.99 (br. 1H), 6.60, 7.44 (each d, <sup>3</sup>J(H,H)=8 Hz, 2H), 6.97-7.67 (m, 10H)

#### 【0040】

【実施例3】Cp\*Ir(TsDPEN)Hの合成

シュレンクに、 $\text{Cp}^* \text{Ir}(\text{TsDPEN})$  264.9 mg (0.382 mmol) をとり、シュレンク内をアルゴン置換し、イソプロパノール 10.0 ml を加えて攪拌すると溶液は濃紫色から薄い赤色に変化し、さらに黄色までかわった。30分間攪拌した後イソプロパノールを留去し、ヘキサンで洗浄すると淡黄色のパウダーが 258.9 mg (収率98%) 得られた。

【0041】Decomp : 115 - 118 °C

IR(KBr) : 3321, 3241, 3154 (N-H), 3060, 3023 (C-H arom), 2958, 2908 (C-H aliph), 2078 (broad, Ir-H)  $\text{cm}^{-1}$

UV-vis(2-propanol) :  $\lambda_{\text{max}} = 301.5$  ( $\epsilon = 5.14 \times 10^4$ ) nm

FAB-MS : 694 ( $\text{M}^+$ )

Anal. Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{Ir}_1\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_1$  : C, 53.66; H, 5.37; N, 4.04 %.

Found : C, 54.42; H, 5.42; N, 3.78 %.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{d}_8$ -toluene, 35 °C) :  $\delta$  -9.94 (s, 1H), 2.05 (s, 15H), 2.09 (s, 3H), 3.34 (br, d, 1H), 3.65 (m, 1H), 4.15 (br. t, 1H), 4.52 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H})=8$  Hz, 1H), 6.75, 7.74 (each d,  $^3\text{J}(\text{H,H})=8$  Hz, 2H), 6.83-7.23 (m, 10H)

【0042】

【実施例4】 $\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{TsDPEN})\text{Cl}$ の合成

シュレンクに、 $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$  126.0 mg (0.204 mmol) と (S,S)-TsDPEN 150.2 mg (0.410 mmol) をとり、シュレンク内をアルゴン置換し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 ml を加え、 $\text{Et}_3\text{N}$  を 0.11 ml (0.82 mmol) 加えて攪拌した。2時間攪拌した後、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を減圧留去し、THF を加えて塩を遠心分離した。THF を減圧留去してヘキサンで洗浄すると、オレンジ色のパウダーが 231.5 mg (収率88%) 得られた。これを 4ml の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に再び溶かし、ヘキサン 20 ml 加えて再沈させると、オレンジ色のパウダーが 193.7 mg (収率74%) 得られた。

【0043】

Decomp : 129 - 131 °C

IR(KBr) : 3284, 3209, 3135 (N-H), 3060, 3032 (C-H arom), 2958, 2912 (C-H aliph)  $\text{cm}^{-1}$

UV-vis( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) :  $\lambda_{\text{max}} = 351.5$  ( $\epsilon = 4.02 \times 10^3$ ) nm

FAB-MS : 639 ( $\text{MH}^+$ ), 603 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ )

Anal. Calcd for  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{Cl}_1\text{Rh}_1\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_1$  : C, 58.26; H, 5.68; N, 4.38 %.

Found : C, 57.48; H, 5.38; N, 4.42 %.

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 35 °C) :  $\delta$  1.84 (s, 15H), 2.21 (s, 3H), 3.26 (br, d, 1H), 3.69 (m, 1H), 3.95 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H})=10.7$  Hz, 1H), 3.97 (br, t, 1H), 6.65-7.44 (m, 14H)

【0044】

【実施例5】 $\text{Cp}^* \text{Rh}(\text{TsDPEN})$ の合成

シュレンクに、 $[\text{Cp}^* \text{RhCl}_2]_2$  84.9 mg (0.137 mmol) と

(S,S)-TsDPEN 100.7 mg (0.275 mmol) をとり、シュレンク内をアルゴン置換し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2 ml を加えて溶かした。この溶液に1MのKOH水溶液を2 ml (KOH 2 mmol) を加えて攪拌すると、二層に分離し、下層の有機層は濃緑色に変化した。3時間攪拌した後、水層を抜き取り、溶媒を減圧留去した。エーテル、ヘキサンで洗浄し、溶媒を減圧留去すると濃緑色のパウダーが 129 mg (収率78.0%) 得られた。生成物が不安定のため、物性値の測定ができていない。

【0045】

【実施例6】以下に示す実施例6～実施例9は、イソプロピルアルコールを水素源とする水素移動型不斉還元反応を示すものである。アルゴン雰囲気下、シュレンクに、 $\text{Cp}^* \text{Ir}((\text{S,S})\text{-TsDPEN})\text{Cl}$  36.6 mg (0.05 mmol) を入れた。これにアセトフェノン 600 mg (5.0 mmol)、イソプロピルアルコール 49.5 ml および0.1M水酸化カリウムイソプロピルアルコール溶液 0.5 ml (0.05 mmol) の混合溶液をカニュラで滴下し、室温で24時間反応させた。反応終了後、1.0 N 塩酸で中和し、溶媒を減圧留去した。残渣に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を減圧蒸留し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、n-ヘキサン：酢酸エチル=4:1)により目的物(S)-1-フェニルエタノールを単離精製した(240 mg, 収率40%)。HPLCにより測定したところ、90% ee (Daicel Chiralcel OD)であった。

【0046】

【実施例7】アルゴン雰囲気下、シュレンクに、 $\text{Cp}^* \text{Rh}((\text{S,S})\text{-TsDPEN})\text{Cl}$  32 mg (0.05 mmol) を入れた。これにアセトフェノン 600 mg (5.0 mmol)、イソプロピルアルコール 49.5 ml および0.1M水酸化カリウムイソプロピルアルコール溶液 0.5 ml (0.05 mmol) の混合溶液をカニュラで滴下し、室温で24時間反応させた。反応終了後、1.0 N 塩酸で中和し、溶媒を減圧留去した。残渣に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を飽和食塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を減圧蒸留し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、n-ヘキサン：酢酸エチル=4:1)により目的物(S)-1-フェニルエタノールを単離精製した(410 mg, 収率68%)。HPLCにより測定したところ、92% ee (Daicel Chiralcel OD)であった

【0047】

【実施例8】アルゴン雰囲気下、シュレンクに、 $\text{Cp}^* \text{Ir}((\text{S,S})\text{-TsDPEN})\text{Cl}$  36.6 mg (0.05 mmol) を入れた。これに1-テトラロン 730 mg (5.0 mmol)、イソプロピルアルコール 49.5 ml および0.1M水酸化カリウムイソプロピルアルコール溶液 0.5 ml (0.05 mmol) の混合溶液をカニュラで滴下し、45°Cで48時間反応させた。反応終了後、1.0 N 塩酸で中和し、溶媒を減圧留去した。残渣に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を飽和食

塩水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を減圧蒸留し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、*n*-ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）により目的物(S)-1-テトラロールを単離精製した(296 mg, 収率40%)。HPLCにより測定したところ、94%ee (Daicel Chiralcel OD)であった。

#### 【0048】

【実施例9】アルゴン雰囲気下、シュレンクに、Cp\* Rh ((S,S)-TsDPEN)Cl 32 mg (0.05 mmol)を入れた。これに1-テトラロン 730 mg (5.0 mmol)、イソプロピルアルコール49.5 ml および0.1M水酸化カリウムイソプロピルアルコール溶液 0.5 ml (0.05mmol) の混合溶液をカニュラで滴下し、室温で24時間反応させた。反応終了後、1.0 N 塩酸で中和し、溶媒を減圧留去した。残渣に蒸留水を加え、酢酸エチルで抽出を行った。有機層を飽和食塩

水で洗浄、無水硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を減圧蒸留し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、*n*-ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）により目的物(S)-1-テトラロールを単離精製した(266 mg, 収率36%)。HPLCにより測定したところ、97%ee (Daicel Chiralcel OD)であった。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明は、水素移動型還元反応の触媒として工業的に利用可能な新規な遷移金属錯体を提供する。本発明の光学活性遷移金属錯体を、例えば、芳香族ケトンからの光学活性アルコールの合成に利用する場合、水素ガスを水素源とするのとは異なり、耐圧反応装置の必要がなく、すぐれた操作性と安全性で、しかも、高い選択率で光学活性アルコールを合成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 35/36

C 0 7 C 35/36

C 0 7 F 15/00

C 0 7 F 15/00

E

B

15/06

15/06

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 M 7:00